

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



**RWS Group, LLC**  
www.translate.com

340 Brannon Street, 5th Floor  
San Francisco, CA 94107  
tel: 415-512-8800  
fax: 415-512-8982

**Translation from German**

(19) European Patent Office

European Patent Application

(11) Publication No.: **EP 0 742 262 A2**

(43) Publication Date of Patent Granting: November 13, 1996, Patent Gazette 1996/46

(21) Application No.: 96106897.0

(22) Application Date: May 2, 1996

---

(51) Intl. Cl.<sup>6</sup>: C08K 5/5397, C08L 67/06

(84) Designated Countries: Germany, Spain, France, Great Britain, Italy

(30) Priority: May 11, 1995, Germany 19517205

(71) Applicant: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Germany

(72) Inventors: Heinz Gunther, Altrip, Germany; Dr. Thomas Folda, Neustadt, Germany

---

#### (54) Pigmented Molded Parts

(57) The invention concerns a method for production of pigmented molded parts based on laminates from glass fiber-reinforced UP resins that are coated with a light-curable gel coat layer that contains 0.5 to 10 wt% of a UV-nontransparent pigment. The gel coat layer is cured by exposure to UV light, the laminate is cured by heat.

#### Description

The invention concerns a method for production of molded parts pigmented on the surface based on laminate for glass fiber-reinforced heat-curable, unsaturated polyester resin.

In order to obtain molded articles with a smooth, lustrous surface from glass fiber-reinforced UP resins (GFP)-laminates, a fine layer of glass fiber-free UP resin is applied to the laminate surface, a so-called gel coat layer. Such light-curable fine layer resins are described, for example, in EP-A 7 086. A nonyellowing fine layer is produced by rapid curing with UV light. However, it is pointed out that the fine layers must be transparent and that fillers transparent at most for UV light must be present. For many applications, however, pigmented GFP molded parts are necessary. The underlying task of the invention is therefore to prepare laminates from glass fiber reinforced UP resin that are provided with a light curable, pigmented surface layer.

This task is solved by the process according to the invention.

The base for the pigmented molded parts according to the invention are GFP laminates based on saturated polyester resins.

Polyester resins according to the invention are mixtures of unsaturated polyesters, vinyl esters or vinyl ester urethanes with copolymerizable monomers.

Unsaturated polyesters in the more narrow sense are the usual condensation products from polybasic, especially dibasic carboxylic acids and their esterified derivatives, especially their anhydrides, and polyhydric, especially dihydric alcohols, which optionally contain as additional groups monobasic carboxylic acids, monohydric alcohols or residues of

hydroxycarboxylic acids, in which at least part of the groups must have olefinically unsaturated copolymerizable groups. Alkanediols and oxaalkane diols having the usual, especially acyclic groups, cyclic groups and both types of groups are suitable as polyhydric, especially dihydric, optionally unsaturated alcohols, like ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propanediol, 1,3-butylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,2-dimethylpropane-1,3-diol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, dipropylene glycol, 1,2-cyclohexanediol, 2,2-bis-(p-hydroxycyclohexyl)propane, trimethylolpropane monoallyl ether or 1,4-butanediol. Ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, neopentyl glycol and their mixtures are preferred.

Mono-, tri- or polyhydric alcohols can also be coemployed, like ethylhexanol, fatty alcohols, benzyl alcohols, 1,2-di(allyloxy)-3-propanol, glycerol, pentaerythritol or trimethylolpropane in subordinate amounts. The polyhydric, especially dihydric alcohols, are generally converted in stoichiometric or close to stoichiometric amounts with polybasic, especially dibasic carboxylic acids and their condensable derivatives.

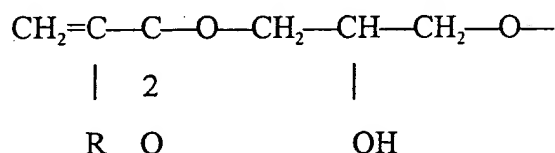
Appropriate carboxylic acids and their derivatives are dibasic, olefinically unsaturated, preferably  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids, like maleic acid, fumaric acid, chloromaleic acid, itaconic acid, citraconic acid, methyleneglutaric acid and mesaconic acid and their esters or preferably anhydrides. Other dibasic, unsaturated and/or saturated, as well as aromatic carboxylic acids that have a modifying effect can also be condensed in the polyesters, like succinic acid, glutaric acid,  $\alpha$ -methylglutaric acid, adipic acid, sebacic acid, pimelic acid, phthalic anhydride, o-phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, dihydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid, tetrachlorophthalic acid, 3,6-endomethylene-1,2,3,6-tetrahydrophthalic acid, endomethylene tetrachlorophthalic acid or hexachloroendomethylene tetrahydrophthalic acid, as well as mono-, tri- and polybasic carboxylic acids, like ethylhexanoic acid, fatty acids, methacrylic acid, propionic acid, benzoic acid, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid or 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. Maleic acid or its anhydride, fumaric acid and o-phthalic anhydride are preferably used.

The molar ratio of unsaturated to saturated dicarboxylic acids is preferably between 1:0 and 1:2.5.

Vinyl esters are also included under the term unsaturated polyesters according to the invention.

Vinyl esters are understood to mean conversion products of polyepoxides with unsaturated monocarboxylic acids, preferably methacrylic acid. These products are also dissolved in unsaturated monomers, preferably styrene. These resins are described in US-PS 3 066 112 and 3 179 623, in which vinyl esters based on bisphenol A are preferably employed. They are characterized by high toughness and good chemical resistance with limited heat deflection temperature. Vinyl ester resins from epoxy novolak resins and (meth)acrylic acid, as described in US-PS 3 256 226, on the other hand, have higher heat deflection temperatures but more limited toughness.

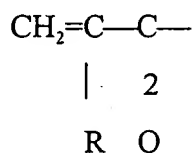
The following group is characteristic of the class of vinyl ester resins



with  $R = H$  or  $CH_3$ .

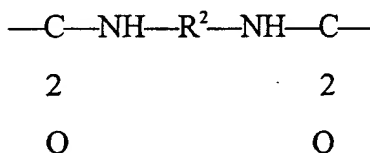
Finally, vinyl ester urethane is also suitable as unsaturated polyester. It generally has the following groups:

a)



(with R = H or CH<sub>3</sub>).

b)



(with R<sup>2</sup> = a divalent aliphatic, aromatic or cycloaliphatic group with 4 to 40 carbon atoms, preferably an aromatic group with 6 to 20 carbon atoms), optionally

c)  $\text{---O---R}^3\text{---O---}$ 

(with R<sup>4</sup> = aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group with 2 to 100 carbon atoms).

The vinyl ester urethane is preferably a conversion product from

- a polyfunctional isocyanate,
- optionally a polyhydric alcohol,
- optionally a polybasic amine,
- a hydroxyalkyl(meth)acrylate

in which during conversion the weight ratio isocyanate:alcohol + amine) is between 100:0 and 100:300 and the equivalent ratio of hydroxyalkyl(meth)acrylate to the free isocyanate groups of the conversion product is between 3:1 and 1:2.

The unsaturated polyester resin contains styrene as monomer. The polyester-styrene ratio then preferably lies between 20:80 and 90:10, especially between 50:50 and 75:25. Styrene as comonomer can be fully or partially replaced by other ordinary olefinically unsaturated polymerizable monomers, for example vinyl compounds, like substituted styrenes, esters of acrylic and methacrylic acid or allyl compounds, like diallyl phthalate.

The GFP laminates contain glass fibers in the form of a mat, woven or nonwoven fabric that can be produced in the usual manner from endless or cut glass fiber in which 20 to 50 parts by weight of fiber are used per 100 parts by weight resin.

The GFP laminate can also contain the usual additives, like fillers, thickeners, lubricants, inhibitors and flame retardants.

It is preferred that the laminate themselves are colored with the same pigments as used in the gel coat layer and preferably in amounts from 5 to 10 parts by weight, referred to 100 parts by weight resin.

Finally, the laminate contains ordinary thermally decomposing radical initiators, preferably peroxides in amounts from 0.1 to 4 parts by weight per 100 parts by weight resin. Initiators that are active at 80 to 150°C are preferred, for example, tert-butyl peroxide, tert-butyl perbenzoate, 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, as well as methyl isobutyl ketone peroxide, optionally mixed with limited amounts of cobalt accelerator. Cold-curing initiator systems are also suitable, for example, mixtures of 0.2 to 5 parts by weight methyl ethyl ketone peroxide or dibenzoyl peroxide and 0.2 to 5 parts by weight of a cobalt or amine accelerator, each referred to 100 parts by weight resin.

In the method according to the invention, a 0.1 to 1 mm, preferably 0.2 to 0.5 mm thick gel coat layer is initially applied to a solid substrate. The gel coat layer consists of a light-curable UP resin in which the same resins are considered as in the aforementioned laminate. Those based on orthophthalic acid or isophthalic acid/maleic anhydride, on the one hand, and diethylene glycol or neopentyl glycol, on the other, are preferred.

They contain 0.01 to 3, preferably 0.1 to 1 wt%, of an acylphosphine oxide or bisacylphosphine oxide-photoinitiator. Such initiators are described extensively in EP-A 184 095 and EP-A 615 980. 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide is preferred. These highly effective photoinitiators can also be used in a mixture with 0.1 to 1 wt% of a conventional photoinitiator, like benzildimethyl ketal, benzoin isopropyl ether or diethoxyacetophenol. In order to produce complete curing of the gel coat layer together with the laminate, it is expedient to add 0.1 to 1 wt% of a thermally decomposing peroxide initiator, for example, tert-butylperoxyethylhexanoate. Addition of 0.1 to 1 wt% of an ordinary thixotropic agent is also expedient, like finely powdered silica, as well as light protection agents and inhibitors.

The gel coat layer according to the invention contains 0.5 to 10, preferably 1 to 5 wt% of a dye nontransparent to UV light. Appropriate pigments include iron oxide, chromium oxide, titanium dioxide, phthalocyanine compounds and monoazo compounds.

The pigments are ordinarily used as roughly 50% pastes in a stabilizer. According to the statements in EP-A 8 088 it was not to be expected that gel coat layers pigmented in this way are light curable.

Plastic films are suitable as solid substrate, for example, those made of polyester or cellophane. They should be styrene-impermeable, if possible, for example, polyethylene films, are less well suited, since they swell with styrene. The liquid fine resin can be applied according to the usual methods, for example, by doctoring, spreading or spraying onto the substrate. It is preferred to place a plastic film on a rubber conveyor belt and then doctor on the fine resin, for example, with wide slit nozzles. The width of the coating can vary over a broad range, 1 to 4 m being preferred, depending on the width of the finished part to be produced.

The gel coat layer is then exposed to UV light. Radiation with a wavelength of 350 to 420 nm is preferred. Sunlight which has a corresponding UV fraction is also suitable in principle. The distance between the lamp and layer can vary between 10 and 100 cm, the exposure time between several seconds and a few minutes. By selecting the distance and exposure time, the degree of curing can be deliberately adjusted. The gel coat layer, however, should be solidified in each case but still not cured adhesive-free.

In the next step the laminate just described is combined with the gel coat layer. This occurs expediently by placing the laminate sheet on the cured gel coat layer. It is then deaerated, air bubbles being pressed out between the laminate and gel coat layer with a roll.

Finally, a thermal curing process is conducted. Preferably the laminate is heated at temperatures of 50-180°, especially 80 to 150°. The UP resin of the laminate is then cured and is firmly bonded to the gel coat layer which is also fully cured, especially if it contains peroxide initiator. When the laminate contains cold-curing initiator systems, curing can also be conducted by storage at room temperature for several hours.

Large-surface GFP molded particles with a decorative surface and pigmented protective layers can also be produced with the method according to the invention. Such molded parts can be used as container plates, door plates and for automobile parts, for example, truck accessories or ...

The parts and percents mentioned in the examples refer to weight.

#### Example 1

A. A gel coat layer was produced from

- an orthophthalic acid/propylene glycol resin (Palatal P 97 IL-02) containing
- 0.4% 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (Lucirin TPO),
- 0.5% tert-butylperoxyethylhexanoate,
- 0.1% cobalt octoate (1%),
- 5.0% titanium dioxide paste (50%).

This layer was doctored 0.2 mm thick onto a 2 m wide polyester film (Mylar) that was guided continuously on a rubber belt.



B. The gel coat layer was cured by exposure to a Honle Uvaspot 400 T lamp (spacing 50 cm, exposure time 90 sec).

C. A laminate was produced from 100 parts orthophthalic acid/propylene glycol resin (Palatal P4-01), 5 parts  $\text{TiO}_2$  paste, 3 parts methyl isobutyl ketone peroxide (50% in plasticizer), 0.3 parts cobalt octoate (1%), as well as two layers of glass fiber mat (basis weight  $450 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

D. The laminate was applied to the gel coat layer guided on the rubber belt; it was deaerated by rolling and in so doing close contact between the gel coat layer and laminate was produced.

E. The composite was cured in a heating cabinet for 20 minutes at  $95^\circ\text{C}$ .

## Example 2

A. A gel coat layer was produced from

- an isophthalic acid/propylene glycol resin (Palatal A 400-01),
- 0.4% 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (Lucirin TPO),
- 0.2% light protection agent (Tinuvin 320),
- 0.5% tert-butylperoxyethylhexanoate
- 6.0% titanium dioxide paste (50%).

This layer was doctored 0.2 mm thick onto a 3 m wide polyester film that was continuously guided on a rubber belt.

B. The gel coat layer was cured by exposure to a Honle Uvaspot 400 T lamp (spacing 50 cm, exposure time 1 min).

C. A laminate was produced from 100 parts of an orthophthalic acid/propylene glycol resin (Palatal P4-01), 5 parts  $\text{TiO}_2$  paste, 2 parts methyl ethyl ketone peroxide (50% in plasticizer), 0.2 parts cobalt octoate (1%), as well as a layer of glass fiber mat (basis weight  $450 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

D. The laminate, as described in example 1, was combined with the gel coat layer and deaerated.

E. The composite was cured at room temperature and final-cured after 24 hours at  $28^\circ\text{C}$  for 24 hours.

**Claims**

1. Method for production of pigmented molded parts based on laminate from glass fiber reinforced heat-curable unsaturated polyester resins (UP resin) by
  - A. Application of a 0.1 to 1 mm thick gel coat layer of a light-curable UP resin that contains 0.01 to 3 wt% of an acylphosphine oxide or bisacylphosphine oxide photoinitiator, onto a solid support,
  - B. Exposure of the gel coat layer to UV light for at least partial curing of the UP resin,
  - C. Joining of the uncured laminate with the gel coat layer and deaeration, and
  - D. Solidification of the laminate by heat curing of the UP resin, characterized by the fact that the gel coat layer contains 0.5 to 10 wt% of a pigment nontransparent to UV light.
2. Method according to Claim 1, characterized by the fact that the gel coat layer contains 0.1 to 1 wt% of a thixotropic agent.
3. Method according to Claim 1, characterized by the fact that the gel coat layer additionally contains 0.1 to 1 wt% of a conventional photoinitiator.
4. Method according to Claim 1, characterized by the fact that the gel coat layer additionally contains 0.1 to 1 wt% of a peroxide initiator.
5. Method according to Claim 1, characterized by the fact that the gel coat layer is applied to a flat substrate, preferably a styrene-impermeable plastic film.
6. Method according to Claim 1, characterized by the fact that curing of the UP resin in step D is carried out by heating to 80 to 150°C.
7. Use of the molded parts produced according to Claim 1 by automobile parts, container plates and door leaves.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 742 262 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
13.11.1996 Patentblatt 1996/46

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08K 5/5397, C08L 67/06

(21) Anmeldenummer: 96106897.0

(22) Anmeldetag: 02.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: 11.05.1995 DE 19517205

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Gönther, Heinz  
67122 Altrip (DE)
- Folda, Thomas, Dr.  
67435 Neustadt (DE)

## (54) Pigmentierte Formteile

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten Formteilen auf Basis von Laminaten aus glasfaserverstärkten UP-Harzen, die mit einer lichterhärtbaren Gelcoat-Schicht beschichtet sind, welche 0.5 bis 10 Gew.-% eines UV-undurchlässigen Pigments enthält. Die Gelcoat-Schicht wird durch Bestrahlen mit UV-Licht, das Laminat wird thermisch gehärtet.

EP 0 742 262 A2

## EP 0 742 262 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von an der Oberfläche pigmentierten Formteilen auf Basis von Laminaten aus glasfaserverstärkten thermisch härtbaren ungesättigten Polyesterharzen.

Um Formkörper mit glatter, glänzender Oberfläche aus glasfaserverstärkten UP-Harze(GFK)-Laminaten zu erhalten, trägt man auf die Laminat-Oberfläche eine Feinschicht aus einem glasfaserfreien UP-Harz auf, eine sogenannte Gelcoat-Schicht. Derartige lichthärtbare Feinschichtharze sind beispielsweise in EP-A 7 086 beschrieben. Durch die rasche Härtung mit UV-Licht wird eine nicht vergilbende Feinschicht erzeugt. Es wird aber darauf hingewiesen, daß die Feinschichten transparent sein müssen, und daß höchstens für UV-Licht durchlässige Füllstoffe anwesend sein dürfen. Für manche Anwendungszwecke werden aber pigmentierte GFK-Formteile benötigt. Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, Lamine aus glasfaserverstärkten UP-Harzen bereitzustellen, die mit einer lichthärtbaren, pigmentierten Oberflächenschicht versehen sind.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Grundlage für die erfindungsgemäßen pigmentierten Formteile sind GFK-Lamine auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen.

Ungesättigte Polyesterharze im Sinne der Erfindung sind Mischungen von ungesättigten Polyestern, Vinylestern oder Vinylesterurethanen mit copolymerisierbaren Monomeren.

Ungesättigte Polyester im engeren Sinn sind die üblichen Kondensationsprodukte aus mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Carbonsäuren und deren veresterbaren Derivaten, insbesondere deren Anhydriden und mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkoholen, die gegebenenfalls zusätzlich Reste einwertiger Carbonsäuren, einwertiger Alkohole oder Reste von Hydroxycarbonsäuren enthalten, wobei zumindest ein Teil der Reste über ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Gruppen verfügen muß. Als mehrwertige, insbesondere zweiwertige, gegebenenfalls ungesättigte Alkohole eignen sich die üblichen insbesondere acyclische Gruppen, cyclische Gruppen als auch beide Arten von Gruppen aufweisende Alkandiole und Oxaalkandiole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propandiol-1,3, Butylenglykol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Cyclohexandiol-1,2, 2,2-Bis-(p-hydroxycyclohexyl)-propan, Trimethylolpropanmonoallylether oder Butandiol-1,4. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Neopentylglykol und deren Mischungen.

Ferner können ein-, drei- oder höherwertige Alkohole, wie z.B. Ethylhexanol, Fettalkohole, Benzylalkohole, 1,2-Di-(allyloxy)-propanol-3, Glycerin, Pentaerythrit oder Trimethylolpropan in untergeordneten Mengen mitverwendet werden. Die mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkohole werden im allgemeinen in stöchiometrischen oder annähernd stöchiometrischen Mengen mit mehrbasischen, insbesondere zweibasischen Carbonsäuren bzw. deren kondensierbaren Derivaten umgesetzt.

Geeignete Carbonsäuren bzw. deren Derivate sind zweibasische olefinisch ungesättigte, vorzugsweise  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Chlormaleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenglutarsäure und Mesaconsäure bzw. deren Ester oder vorzugsweise deren Anhydride. In die Polyester können weiterhin zusätzlich andere modifizierend wirkende zweibasische, ungesättigte und/oder gesättigte, sowie aromatische Carbonsäuren, wie z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure,  $\alpha$ -Methylglutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Pimelinsäure, Phthalsäureanhydrid, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dihydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrachlorphthalsäure oder Hexachlorendomethylen-tetrahydrophthalsäure einkondensiert sein, ferner ein-, drei- und höherbasische Carbonsäuren, wie z.B. Ethylhexansäure, Fettsäuren, Methacrylsäure, Propionsäure, Benzoesäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure oder 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure. Vorzugsweise verwendet werden Maleinsäure bzw. deren Anhydrid, Fumarsäure und o-Phthalsäureanhydrid.

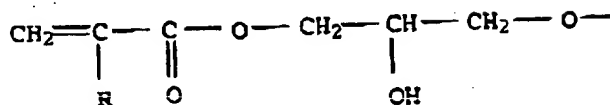
Das Molverhältnis von ungesättigten zu gesättigten Dicarbonsäuren liegt vorzugsweise zwischen 1:0 und 1:2,5.

Von dem Begriff ungesättigte Polyester im Sinne der Erfindung sind auch Vinylester mit umfaßt.

Unter Vinylestern versteht man gemeinhin Umsetzungsprodukte von Polyepoxiden mit ungesättigten Monocarbonsäuren, vorzugsweise Methacrylsäure. Auch diese Produkte werden in ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Styrol, gelöst. Diese Harze werden beispielsweise in den US-PS 3 066 112 und 3 179 623 beschrieben, wobei bevorzugt Vinylesterharze auf Basis von Bisphenol A zur Anwendung kommen. Sie zeichnen sich durch hohe Zähigkeit und gute Chemikalienbeständigkeit bei begrenzter Wärmeformbeständigkeit aus. Vinylesterharze aus Epoxy-Novolakharzen und (Meth-)Acrylsäure, wie sie beispielsweise in der US-PS 3 256 226 beschreiben werden, weisen dagegen höhere Wärmeformbeständigkeiten, aber geringere Zähigkeiten auf.

## EP 0 742 262 A2

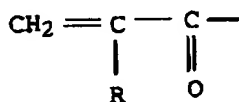
Kennzeichnend für die Klasse der Vinylesterharze ist die Gruppe



mit R=H oder CH<sub>3</sub>.

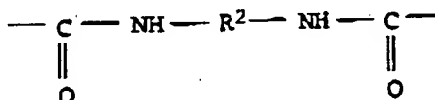
Schließlich sind auch Vinylesterurethan als ungesättigte Polyester geeignet. Sie weisen im allgemeinen folgende Gruppen auf:

a)



(mit R = H oder CH<sub>3</sub>).

b)



(mit R<sup>2</sup> = zweiwertiger aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Rest mit 4 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen), gegebenenfalls

c) -O-R<sup>3</sup>-O-

(mit R<sup>4</sup> = aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 2 bis 100 C-Atomen).

Vorzugsweise ist das Vinylesterurethan ein Umsetzungsprodukt aus

- einem polyfunktionellen Isocyanat,
- gegebenenfalls einem mehrwertigen Alkohol,
- gegebenenfalls einem mehrwertigen Amin,
- einem Hydroxyalkyl-(meth)acrylat,

wobei bei der Umsetzung das Gewichtsverhältnis Isocyanat:(Alkohol+ Amin) zwischen 100:0 und 100:300 beträgt und das Äquivalentverhältnis Hydroxyalkyl(meth)acrylat zu den freien Isocyanatgruppen des Umsetzungsproduktes zwischen 3:1 und 1:2 liegt.

Die ungesättigten Polyesterharze enthalten als Monomeres Styrol. Das Verhältnis Polyester:Styrol liegt dabei vorzugsweise zwischen 20:80 und 90:10, insbesondere zwischen 50:50 und 75:25. Styrol als Comonomeres kann ganz oder teilweise durch andere übliche ethylenisch polymerisierbare Monomere ersetzt werden, z.B. Vinylverbindungen, wie substituierte Styrole, Ester der Acryl- und Methacrylsäure oder Allylverbindungen, wie Diallylphthalat.

Die GFK-Lamine enthalten Glasfasern in Form von Matten, Geweben oder Vliesen, die auf übliche Weise aus Endlos- oder Schnittglasfasern hergestellt werden können, wobei auf 100 Gew.-Teile Harz im allgemeinen 20 bis 50 Gew.-Teile Fasern kommen.

Ferner kann das GFK-Laminat die üblichen Zusatzstoffe enthalten, wie Füllstoffe, Eindickmittel, Gleitmittel, Inhibitoren und Flammschutzmittel.

## EP 0 742 262 A2

Es ist bevorzugt, daß die Laminat selbst mit den gleichen Pigmenten wie sie in der Gelcoat-Schicht verwendet werden, eingefärbt sind, und zwar vorzugsweise in Mengen von 5 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Harz.

Schließlich enthält das Laminat übliche thermisch zerfallende Radikalinitiatoren, vorzugsweise Peroxide in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Harz. Bevorzugt sind Initiatoren, die bei 80 bis 150°C wirksam sind, beispielsweise tert. Butylperoxid, tert. Butylperbenzoat, 1,1-Di(tert.butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, sowie Methylisobutylketonperoxid, gegebenenfalls im Gemisch mit geringen Mengen von Cobalt-Beschleunigern. Auch kalt-härtende Initiatorsysteme sind geeignet, beispielsweise Mischungen aus 0,2 bis 5 Gew.-Teilen Methyläthyl-Ketonperoxid oder Dibenzoylperoxid und 0,2 bis 5 Gew.-Teilen eines Cobalt- oder Aminbeschleunigers, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Harz.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst eine 0,1 bis 1 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 mm dicke Gelcoat-Schicht auf eine feste Unterlage aufgebracht. Die Gelcoat-Schicht besteht aus einem lichthärtbaren UP-Harz, wobei grundsätzlich die gleichen Harze wie bei den oben beschriebenen Laminaten in Frage kommen. Bevorzugt sind solche auf Basis von Orthophthalsäure bzw. Isophthalsäure/Maleinsäureanhydrid einerseits und Diethylenglykol bzw. Neopentylglykol andererseits.

Sie enthalten 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% eines Acylphosphinoxid- oder Bisacylphosphinoxid-Photoinitiators. Derartige Initiatoren sind in EP-A 7 086 bzw. EP-A 184 095 und EP-A 615 980 ausführlich beschrieben. Bevorzugt ist 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid. Diese hochwirksamen Photoinitiatoren können auch im Gemisch mit 0,1 bis 1 Gew.-% eines konventionellen Photoinitiators, wie z. B. Benzildimethylketal, Benzoinisopropylether oder Diethoxyacetophenol eingesetzt werden. Um eine vollständige Aushärtung der Gelcoat-Schicht zusammen mit dem Laminat zu bewirken, ist es zweckmäßig, 0,1 bis 1 Gew.-% eines thermisch zerfallenden Peroxid-Initiators zuzusetzen, z. B. tert. Butylperoxyethylhexanoat. Zweckmäßig ist auch der Zusatz von 0,1 bis 1 Gew.-% eines üblichen Thixotropiermittels, wie feinpulveriger Kieselsäure, sowie von Lichtschutzmitteln und Inhibitoren.

Erfindungsgemäß enthält die Gelcoat-Schicht 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% eines für UV-Licht undurchlässigen Farbpigments. Geeignete Pigmente sind z. B. Eisenoxide, Chromoxide, Titandioxid, Phthalocyanin-Verbindungen und Monoazo-Verbindungen.

Die Pigmente werden üblicherweise als etwa 50%ige Pasten in einem Phlegmatisierungsmittel eingesetzt. Nach den Ausführungen in EP-A 8 086 war es nicht zu erwarten, daß derartig pigmentierte Gelcoat-Schichten lichthärtbar sind.

Als feste Unterlage sind Kunststoffolien geeignet, beispielsweise solche aus Polyester oder Cellophan. Sie sollten möglichst styrolundurchlässig sein, z. B. sind Polyethylenfolien weniger gut geeignet, da sie mit Styrol anquellen. Das flüssige Feinharz kann nach üblichen Methoden, z. B. durch Rakeln, Aufstreichen oder Spritzen auf die Unterlage aufgebracht werden. Es ist bevorzugt, eine Kunststoffolie auf ein Gummiförderband aufzulegen und darauf dann das Feinharz aufzurakeln, z. B. durch Breitschlitzdüsen. Die Breite des Auftrages kann in weiten Bereichen schwanken, bevorzugt sind 1 bis 4 m, je nach Breite des herzustellenden Fertigteils.

Anschließend wird dann die Gelcoat-Schicht mit UV-Licht bestrahlt. Bevorzugt sind Strahlen der Wellenlänge 350 - 420 nm. Grundsätzlich ist auch Sonnenlicht geeignet, welchen einen entsprechenden UV-Anteil hat. Der Abstand zwischen Lampe und Schicht kann zwischen 10 und 100 cm schwanken, die Belichtungszeit zwischen mehreren Sekunden und einigen Minuten. Durch die Wahl des Abstands und der Belichtungszeit kann der Grad der Härtung gezielt eingestellt werden. Die Gelcoat-Schicht sollte auf jeden Fall verfestigt aber noch nicht klebfrei ausgehärtet werden.

Im nächsten Schritt wird das oben beschriebene Laminat mit der Gelcoat-Schicht zusammengeführt. Dies geschieht zweckmäßigerweise dadurch, daß eine Laminatbahn auf die gehärtete Gelcoat-Schicht aufgelegt wird. Dann wird entlüftet, indem z. B. mit einer Rolle Luftblasen zwischen Laminat und Gelcoat-Schicht ausgepreßt werden.

Schließlich wird ein thermischer Härtungsprozeß durchgeführt. Vorzugsweise wird dabei das Laminat auf Temperaturen von 50 - 180°C, insbesondere von 80 bis 150°C erwärmt. Dabei härtet das UP-Harz des Laminats aus und verbindet sich fest mit der Gelcoat-Schicht, die - insbesondere wenn sie Peroxid-Initiatoren enthält - ebenfalls vollständig aushärtet. Wenn das Laminat kalthärtende Initiator-Systeme enthält, kann die Härtung auch durch mehrstündige Lagerung bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch großflächige GFK-Formteile mit dekorativer Oberfläche und pigmentierter Schutzschicht hergestellt werden. Solche Formteile können als Container-Platten, Türplatten und für Automobilteile, z. B. LKW-Aufbauten oder ... verwendet werden.

Die in den Beispielen genannte Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

## Beispiel 1

A. Eine Gelcoat-Schicht wurde hergestellt aus

- inem Orthophthalsäure/Propylenglykolharz (PALATAL P 97 IL-02), enthaltend
- 0,4 % 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid (LUCIRIN TPO),

## EP 0 742 262 A2

- 0,5 % tert. Butylperoxyethylhexanoat,
- 0,1 % Cobaltoctoat (1%ig),
- 5,0 % Titandioxid-Paste (50%ig).

Diese Schicht wurde 0,2 mm dick auf eine 2 m breite Polyester-Folie (MYLAR), die kontinuierlich auf einem Gummiband geführt wurde, aufgerollt.

B. Die Gelcoat-Schicht wurde durch Belichten mit einer Hönle-UVASPOT 400 T-Lampe (Abstand 50 cm), Belichtungszeit 90 sec) gehärtet.

C. Ein Laminat wurde hergestellt aus 100 Teilen eines Orthophthalsäure/Propylenglykol-Harzes (PALATAL P 4-01), 5 Teilen  $\text{TiO}_2$ -Paste, 3 Teilen Methylisobutylketonperoxid (50 % in Weichmacher), 0,3 Teile Cobaltoctoat (1%ig), sowie zwei Lagen Glasfasermatten (Flächengewicht  $450 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

D. Das Laminat wurde auf die auf dem Gummiband geführten Gelcoat-Schicht aufgetragen; durch Walzen wurde entlüftet und dadurch ein enger Kontakt zwischen Gelcoat-Schicht und Laminat hergestellt.

E. Der Verbund wurde in einem Wärmeschrank 20 min bei  $95^\circ\text{C}$  gehärtet.

## Beispiel 2

A. Eine Gelcoat-Schicht wurde hergestellt aus

- einem Isophthalsäure/Propylenglykolharz (PALATAL A 400-01),
- 0,4 % 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (LUCIRIN TPO),
- 0,2 % Lichtschutzmittel (TINUVIN 320),
- 0,5 % tert. Butylperoxyethylhexanoat,
- 8,0 % Titandioxid-Paste (50%ig).

Diese Schicht wurde 0,2 mm dick auf eine 3 m breite Polyester-Folie, die kontinuierlich auf einem Gummiband geführt wurde, aufgerollt.

B. Die Gelcoat-Schicht wurde durch Belichten mit einer Hönle-UVASPOT 400 T-Lampe (Abstand 50 cm, Belichtungszeit 1 min) gehärtet.

C. Ein Laminat wurde hergestellt aus 100 Teilen eines Orthophthalsäure/Propylenglykol-Harzes (PALATAL P 4-01), 5 Teilen  $\text{TiO}_2$ -Paste, 2 Teilen Methyläthylketonperoxid (50%ig in Weichmacher), 0,2 Teile Cobaltoctoat (1%ig), sowie einer Lage Glasfasermatte (Flächengewicht  $450 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

D. Das Laminat wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit der Gelcoat-Schicht zusammengeführt und entlüftet.

E. Der Verbund wurde bei Raumtemperatur gehärtet und nach 24 h bei  $28^\circ\text{C}$  24 h lang nachgehärtet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pigmentierten Formteilen auf Basis von Laminaten aus glasfaserverstärkten thermisch härtbaren ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen) durch

A. Aufbringen einer 0,1 bis 1 mm dicken Gelcoat-Schicht aus einem lichterhärtbaren UP-Harz, welches 0,01 bis 3 Gew.-% eines Acylphosphinoxid- oder Bisacylphosphinoxid-Photoinitiators enthält, auf eine feste Unterlage,

## EP 0 742 262 A2

B. Bestrahlen der Gelcoat-Schicht mit UV-Licht zur mindestens teilweisen Härtung des UP-Harzes,

C. Zusammenführen des ungehärteten Laminats mit der Gelcoat-Schicht und Entlüften, und

5 D. Verfestigen des Laminats durch thermisches Härten des UP-Harzes,

dadurch gekennzeichnet, daß die Gelcoat-Schicht 0,5 bis 10 Gew.-% eines für UV-Licht undurchlässigen Farbpigments enthält

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelcoat-Schicht 0,1 bis 1 Gew.-% eines Thixotropiermittels enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelcoat-Schicht zusätzlich 0,1 bis 1 Gew.-% eines konventionellen Photoinitiators enthält.

15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelcoat-Schicht zusätzlich 0,1 bis 1 Gew.-% eines Peroxid-Initiators enthält

20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelcoat-Schicht auf eine ebene Unterlage, vorzugsweise eine styrolundurchlässige Kunststoffolie aufgebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Härten des UP-Harzes in Stufe D durch Erwärmen auf 80°C bis 150°C durchgeführt wird.

25 7. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Formteile für Automobilteile, Containerplatten und Türblätter.

30

35

40

45

50

55